

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출 원 번 호

특허출원 2001년 제 62795 호

Application Number PATENT-2001-0062795

출 원 년 월 일

2001년 10월 12일

Date of Application OCT 12, 2001

인

출 원

금호폴리켐 주식회사

KUMHO POLYCHEM CO., LTD.

Applicant(s)

CTUAL PROPERTY OF THE PROPERTY

2001

년 10

_원 18

일

특

허

청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0001

【제출일자】 2001.10.12

【국제특허분류】 C08L

【발명의 명칭】 화학적 개질에 의한 폴리올레핀 탄성체 조성물

【발명의 영문명칭】 Composition for Polyolefin Elastomer Modified by

Chemical

【출원인】

【명칭】 금호폴리켐 주식회사

【출원인코드】 1-1998-000385-3

【대리인】

【성명】 황이남

 【대리인코드】
 9-1998-000610-1

 【포괄위임등록번호】
 1999-045238-5

【발명자】

【성명의 국문표기】 김상배

【성명의 영문표기】 KIM,Sang Bae

【주민등록번호】 530118-1550416

【우편번호】 555-050

【주소】 전라남도 여수시 안산동 금호석유사택 D서 104호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 나성수

【성명의 영문표기】 NA,Sung Su

【주민등록번호】 670708-1652311

【우편번호】 555-080

【주소】 전라남도 여수시 봉계동 신동아아파트 103동 1001

호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 정연원

【성명의 영문표기】 JEYONG, Yeon Won

 【주민등록번호】
 680907-1560318

【우편번호】 555-110

【주소】 전라남도 여수시 화장동 740번지 주공아파트 204동

904호

【국적】 KR

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합

니다. 대리인 황이남 (인)

【수수료】

【기본출원료】15면29,000원【가산출원료】0면0원【우선권주장료】0건0원

【심사청구료】 11 항 461,000 원

【합계】 490,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

[요약]

본 발명은 에틸렌-고급-알파-올레핀 고무와 폴리올레핀수지가 물리적으로 결합된 상태에서 하나 이상의 카보닐기를 함유하는 불포화 유기 화합물을 첨가하여 화학적으로 개질된 탄성체 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는 최종 제품의 저온 충격강도를 향상시키기 위하여 주성분인 에틸렌-고급-알파-올레핀 고무의 에틸렌 함량이 60% 이하로 매우 낮고 에틸렌 노보렌의 제 3 모노머가 부재 상태인 에틸렌-고급-알파-올레핀 고무와 보조성분인 폴리올레핀 수지의 물리적 혼합 과정중에서 하나 이상의 카보닐기를 함유하는 불포화 유기화합물과 개시제를 첨가하여 화학적인 결합에 의하여 비극성제품에 극성기를 부여시켜 향후 극성 엔지니어링 플라스틱 블렌드에 상용성을 증가하여 저온 충격강도를 보강하고 접착성을 향상시킴으로써 도장성 및 융착특성을 향상시킬 수 있다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

화학적 개질에 의한 폴리올레핀 탄성체 조성물{Composition for Polyolefin Elastomer Modified by Chemical}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 제조공정도이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- 본 발명은 에틸렌-고급-알파-올레핀 고무와 폴리올레핀수지가 물리적으로 결합된 상태에서 하나 이상의 카보닐기를 함유하는 불포화 유기화합물을 첨가하 여 화학적으로 개질된 탄성체 조성물에 관한 것이다.
- 에틸렌-고급-알파-올레핀 고무중의 하나인 이피(디)엠 고무는 폴리올렌핀계 수지와 상용성이 높아 다양한 방법으로 블렌드되어 폴리올레핀 수지 제품의 충 격강도, 특히 저온충격강도 향상에 기여해 왔다.
- 그러나 이피(디)엠 고무는 비극성제품으로 극성계통 엔지니어링 플라스틱인 나일론, ABS(Acrylonitril Butadien Stylene), 폴리카보네이트(Polycarbonate) 등의 수지와는 상용성이 낮아 사용상의 한계점을 가지고 있다. 따라서 이러한 한

계성을 극복하기 위해 이피(디)엠 고무에 말레인산등의 화학적 제품을 사용하여 극성기를 부여함으로서 친화성을 개선해 왔다. 특히 이피(디)엠 고무는 전형적으로 카보닐 유도체와 그래프트되어 폴리아미드와 같은 열가소성체에 친화성을 개선시켜 왔다. 이중 열가소성 성분, 특히 폴리아미드 성분은 최근의 자동차 산업에 도입되어 금속합금을 대체하고 있으며 고분자량 열가소성 탄성체로 제조된 이들 성분은 사출성형에 의해 제조된다. 일반적으로 열가소성체는 가공 문제에 의해 제한되며 폴리아미드는 파리손(Parison) 인열 및 취입 성형 방법의 실패를 초래하는 비교적 낮은 용융강도 때문에 취압상의 한계를 나타낸다.

** 고분자량 개질제는 용용강도를 증가시키기 위해 사용될 수 있고 이들은 열 가소성 탄성체 내에서 쉽게 분산될 수 있으며 이들은 블렌드 점도를 증가시키지 않고 취입 성형상증의 주기시간을 제한하지 않는다. 따라서 쉽게 분산될 수 있고 전형적인 개질제에 대한 블렌드 점도를 거의 증가시키지 않는 열가소성 개질제에 대한 당해 분야의 필요성이 있다. 본 발명은 그래프트(개질)된 다음 열가소성체 와 블렌드되는 특정 이피(디)엠 고무 조성물을 선택할 필요성이 존재한다. 이 조 합은 용융 점도의 예상된 증가없이 목적하는 이피(디)엠 고무/열가소성체 블렌드 성질을 충족시킨다. 이렇게 선택된 이피(디)엠 고무는 일정량의 전형적인 개질 제에 의하여 개질되어 열가소성체와 상용성을 향상시킴으로서 실온에서뿐만 아니라 특히 저온에서 충격보강 효과를 향상시킴으로서 충격보강제의 역할을 충실히 실행해 왔다.

그러나 여기에 사용되는 이피(디)엠 고무의 형태가 압출기내에서 개질되기
 위해서는 펠렛 형태로 그 외관이 제한되어 왔다. 또한 이피(디)엠 고무를 펠렛

형태로 제조하기 위해서는 이피(디)엠 고무를 구성하고 있는 성분중 에틸렌 함량이 70중량% 이상의 함량을 가져야만 실제적인 제조가 가능하다. 그러나 이피(디)엠 고무중의 에틸렌 함량이 증가할수록 개질제로서의 충격강도 효과가 떨어지며특히 저온충격강도는 급격히 저하되어 개질제로서의 충분한 역할을 하지 못하고 있는 실정이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<7>

본 발명은 하나 이상의 카보닐기를 함유하는 불포화 유기화합물이 그라프트 된 이피(디)엠 고무와 폴리프로필렌이 블렌드된 화학적 개질에 의한 폴리올레핀 탄성체 조성물에 관한 것으로 기존 열가소성 수지의 개질제는 일반적으로 이피(디)엠 고무 단독으로 그라프트되어 열가성수지에 블렌드되어 사용되어 왔다. 그 러나 이피(디)엠 고무가 단독으로 그라프트된 수지는 저온에서 충격강도가 낮아 열가소성수지에 블렌드시킨 목적에 부합하지 못하는 단점을 가지고 있다. 그러나 이러한 단점을 보완하기 위해서는 이피(디)엠 고무중 에틸렌 함량이 낮은 고무를 사용하여야 하나 이피(디)엠 고무중 에틸렌 함량이 낮은 제품을 사용할 경우 제 품 자체가 블로킹이 형성되어 열가소성체와 함께 가공하는데 어려움이 있다. 따 라서 미연에 블로킹을 해소하고 저온충격강도를 향상 시키고자 일정량의 폴리프 로필렌을 그라프트중에 함유하게 함으로써 최종제품의 블로킹을 방지하고 이피디 엠고무와 폴리프로필렌 그리고 열가소성체와 삼상블렌드가 이루어지게 하여 이피(디)엠과 상용성이 떨어지는 열가소성 제품과도 상용성을 향상시킴으로써 최 종 혼합물이 갖는 기계적

특성, 인장강도, 충격강도 모듈러스등을 동시에 향상시키고자 한다. 바람직한 열가소성체로는 고밀도폴리에틸렌, 저밀도폴리에틸렌, 선형저밀도폴리에틸렌, 매우저밀도폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부텐, 특히 엔지니어링프라스틱 (폴리아미드, 폴리부틸렌테레푸탈레이트, 폴리에틸렌테레푸탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리아세탈) 피비시, 에틸렌 아크릴산공중합체, 에틸렌 메틸 아크릴레이트공중합체 등을 포함한다.

【발명의 구성 및 작용】

- 본 발명은 에틸렌 함량이 75% 이하인 이피(디)엠 고무와 폴리프로필렌이 혼합된 상태에서 하나 이상의 카르보닐기를 함유하는 불포화유기화합물이
 0.01중량%이상으로 그라프트된 에틸렌-고급-알파-공중합체 조성물에 관한 것이다.
- 보 발명에 사용되는 이피(디)엠은 이피엠구조를 하고 있으며 제 3 모노머인 5-에틸렌-2-노보렌을 전혀 함유하고 있지 않으며 단지 에틸렌과 프로필렌만으로 구성된 공중합체(금호폴리켐(주) 제품; VISTALON 606)로 이루어져 있다. 본 이피 (디)엠 고무의 중량을 기준으로 에틸렌의 함량이 30%-80%범위를 구성하고 있으며 바람직하게는 45%-60%로 이루어져 있으며 무늬점도는 ML 1+4 125℃에서 50에서 80의 범위를 유지하면서 더욱 적정하게는 60에서 70으로 이루어지고 MLRA는 80에서 300의 범위에 적합한 고무를 사용하였다.

이피(디)엠 고무의 펠렛 형태의 생산이 가능하고 최종적으로 열가소성 수지, 엔지니어링 플라스틱과의 상용성을 위해 삼상 블렌드가 될 수 있도록 사용 가능한 플라스틱 소재는 폴리프로필렌을 사용하였으며 사용 가능한 폴리프로필렌 은 호모폴리프로필렌, 블록 폴리프로필렌, 랜덤 폴리프로필렌등이 모두 사용 가 능하다. 특히 가장 우수한 물성을 나타내는 폴리프로필렌은 블록 폴리프로필렌으 로서 에틸렌의 함량이 3%이상 가장 바람직하게는 5%이상 함유된 폴리프로필렌이 적합하며 블록 폴리프로필렌의 흐름성은 1에서 30(230C/2.16kg) 가장 적절하게는 2에서 20의 범위에 있는 제품이 최적의 물성을 나타낼 수 있다.

본 발명에서는 이피(디)엠 고무 중합체는 하나 이상의 카르보닐기를 가지고 있는 불포화 유기 화합물과 반응하여 화학적으로 그라프트된다. 여기에서 그라프트란 불포화 유기화합물, 이피(디)엠 고무와 선택적인 자유 라디칼 개시제를 반응시키는 방법을 의미하며 '그라프트된 중합체'란 불포화된 유기화합물과이피(디)엠 고무 중합체의 생성 반응물을 의미한 것이다. 전형적으로 중합체는 그라프트되고 불포화된 유기화합물 및 선택적인 자유 라디칼 개시제는 반응 대역으로 모두 도입되고 혼합되어 반응한다. 이피(디)엠 고무 중합체 조성물은 그라프트시키기 위해서는 압출기나 내부 혼합기와 같은 가능한 많은 방법이 사용되나본 발명에서는 에틸렌 함량이 낮은 이피(디)엠 고무를 사용함에 따라 1차 공정에서 반바리와 같은 내부 혼합기를 사용하여 폴리프로필렌과 블렌드하여 펠렛화시키고 이축연속 압출기를 사용하여 1차 펠렛이 용용할때까지 가열하고 불포화된유기 화합물 및 자유라디칼 개시제를 혼합장치로 주입하고 고전단 또는 저전단

1020010062795

조건하에서 상기 성분들을 혼합하였다. 여기서 불포화된 유기 화합물은 순수한 이피(디)엠 고무 및 폴리프로필렌의 일부에 그라프트 반응에 참여한다.

- <12> 전형적인 자유 라디칼 개시제로는 디알킬퍼옥사이드, 헥센, 디아실퍼옥사이드(디벤조일퍼옥사이드, 디라우릴퍼옥사이드), 퍼옥시에스테르(3차-부틸 퍼옥시아네테이트), AIBN(아조비스이소부틸로니트릴)퍼옥시케톤등이 사용될 수 있으며 본 실험에서는 Luperox 130 XL-45(Atofina사 제품)을 사용하였다.
- ** 하나 이상의 카보닐기를 함유하는 불포화 유기화합물은 하나 이상의 불포화기 및 하나 이상의 카보닐기(-C=0)를 함유하는 화합물이다. 대표적인 화합물은 카복실산, 무수물, 이스테르 및 그의 염, 금속합금 및 비금속 합금을 포함하며 바람직한 화합물은 카보닐기와 공액된 에틸렌 불포화를 함유한다. 바람직한 실례는 말레산, 푸말산, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 알파메틸크로톤산 및 신남산, 그의 무수물, 에스테르 및 염 유도체뿐만 아니라 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트 또는 기타 글리시딜 화합물을 포함한다. 본 발명에서 사용한 불포화된 유기화합물은 무수말레인산이다.
- 또한 그라프트시키는 도중에 사용되는 오일은 가공성을 향상시키고 최종적으로 엔지니어링 플라스틱과 상용성을 향상시키고 낮은 전단력하에서는 작은 유동성을 나타내며 높은 전단력하에서는 큰 유동성을 발휘함으로서 본 발명에 의해생산된 제품과 엔지니어링 플라스틱 제품이 블렌드되어 최종 제품 성형시 가공성을 향상시킴으로서 생산성을 높이고 표면을 매끄럽게 하는 특성을 발휘할 수있다. 여기에 사용되는 오일의 종류로는 아로마틱 카본 성분이 1중량% 이하의 제품으로서 파라핀계 카본 함량이 60% 내지 75%로 구성되어 있으며 바람직하게는

· 64% 내지 70%로 구성된 제품이 바람직하다. 또한 사용량은 5%이하로 구성되며 더욱 바람직하게는 2%이하의 상태에서 내열성의 변화없이 사용이 가능하다.

<15> 제조방법은 제 1단계와 제 2단계로 구성되며 제 1단계에서는 이피(디)엠 고 무와 폴리프로필렌의 혼합과 펠렛화 공정이다. 이때 혼합기로는 내부형 혼합기를 사용하며 그 종류로는 반바리 믹서와 니더 믹서를 사용할 수 있다. 혼합기의 내 부 온도는 180℃에서 200℃가 유지되게 한 다음 이피(디)엠 고무와 폴리프로필렌 을 넣어 혼합한 후 단축 압출기를 통하여 펠렛화 시킨다. 이때 이피디엠고무는 전체 무게중 60%에서 90%정도를 사용하며 적정하게는 70%에서 80%정도를 사용한 다. 여기에서 펠렛화된 혼합물은 완전히 건조되어 2차공정으로 보내지고 이 펠렛 과 하나 이상의 불포화기를 함유하는 유기화합물, 자유 라디칼 개시제, 그리고 오일을 텀블러 믹서에 넣어 5분동안 혼합한 후 이축압출기를 통하여 중합반응 시 킨다. 여기에 사용되는 불포화기를 함유하는 유기화함물의 함량은 전체적으로 7% 를 넘지 않으며 바람직하게는 4%를 넘지 않는다. 또한 자유라디칼 개시제의 함량 은 2%를 넘지 않으며 바람직하게는 0.8%를 넘지 않는다. 이축 압출기는 될 수 있 는 한 최고의 중합시간을 갖기 위해 L/D는 24이상의 기기를 사용하며 가능한 32 이상의 기기가 적절하다. 또한 압출기의 중간 부분과 끝 부분에 진공 펌푸를 설 치하여 최대한 냄새를 제거하는 것이 바람직하다.

<16> <실시예 1>

<17> 먼저 이피엠고무와 이피디엠 고무의 특성을 파악하기 위해 표 1과 같이 고 -----무를 사용하여 압출기 내에서 개질화된 이피(디)엠 고무를 제조하였다.

1020010062795

<18> <班 1>

<19>	구 분	EPDM 1	EPDM 2	EPDM 3	EPDM 4
	ML(1+4) 125C	25	69	53	65
	에틸렌함량(%)	70	69	68	50
	ENB 함량(%)	0	0	4.5	0
	MLRA	21	180	150	165

이때 EPDM 1, EPDM 2, EPDM 3는 펠렛형태로 압출기에서 바로 가공이 가능하나 EPDM 4는 베일 형태이므로 압출기에서 가공이 어렵기 때문에 반바리 믹서를 사용하여 가공하였다. 이때 그래프트의 효율성을 살펴보면 표 2와 같다.

<21> < 丑2>

<22>	구 분	Test-1	Test-2	Test-3	Test-4
	고무의 종류	EPDM 1	EPDM 2	EPDM 3	EPDM 4
	과산화물 공급량	0.15	0.15	0.15	0.15
	MA 공급량	3	3	3	3
	MA 충량%	0.48	0.55	0.82	0.89
	그래프트율(%)	23	27	40	43

흡수(대기중에 무수물 가수분해로부터 야기)의 상대피크 높이로 MA 함량의 측정하였다.

<24> <실시예 2>

본 실시예서는 에틸렌 함량이 낮은 이피(디)엠 고무(EPDM 4)를 이용하여 펠 렛화하는 방법을 유지하기 위해 폴리프로필렌(호남석유화학 제품 JI-360)을 혼합 함으로써 그래프트율을 유지하고 압출기에서 직접 가공이 가능하도록 반바리 믹 서와 연속 이축 압출기를 이용하여 가공하였다.

<26> <班 3>

<27>	구 분	Test-5	Test-6	Test-7	Test-8
	EPDM 4(중량%)	90	80	70	60
	폴리프로필렌(중량%)	10	20	. 30	40
	MA 함량	3	3	3	3
	과산화물 함량	0.15	0.15	0.15	0.15
	MA 중량(%)	0.92	0.96	0.99	1.09
	그래프트 효율(%)	45	47	48	53

<28> <실시예 3>

실시예 2의 방법으로 제조된 개질화된 이피(디)엠 고무를 사용하여 나이론과 블렌드하는 실험을 행하였다. 나일론(로디아 아마이드(주) 1021ST 제품)을 사용하였으며 압출기는 L/D=36, D=25mm의 2축 압출기(베로스트로프사 제품)를 사용

하였다. 압출기의 직경은 25mm, L/D = 36, 같은 방향으로 회전하는 스크류를 사용하여 Test를 하였다. 또한 가공온도는 210, 230, 250, 260, 260, 260, 260, 260, 260, 260, 250C의 조건에서 150rpm으로 혼합하여 가공하였다. 위의 결과 저온충격강도에서 에틸렌 함량이 낮은 Test-8의 제품이 충격강도에 우수한 특성을 발휘함을 알 수 있다.

<30> <班 4>

<31>	구 분 ·	Test 9	Test 10	Test 11	Test 12
	개질된 고무함량	20(Test-1)	20(Test-2)	20(Test-3)	20(Test-4)
	나일론 함량(%)	80	80	80	80
Ì	충격강도(25℃) (kg.f/c㎡)	N.B	N.B	N.B	N.B
	저온 충격강도(-30℃)(kg.f/c㎡)	60	65	70	92
	인장강도(kg.f/c㎡)	520	500	410	550
	신율(%)	310	320	270	360

【발명의 효과】

<32> 본 발명의 화학적 개질에 의한 폴리올레핀 탄성체 조성물은 극성 엔지니어 링 플라스틱 블렌드에 상용성을 증가하여 저온 충격강도를 보강하고 접착성을 향 상시킴으로써 도장성 및 융착특성을 향상시킬 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

에틸렌-고급-알파-올레핀 조성물과 폴리올레핀 수지가 브렌드된 상태에서 개시제에 의해 카보닐기를 함유하는 불포화 유기 화합물을 0.02중량%이상 함유하 고 2%이하의 가공오일을 함유하는 조성물에 있어서,

에틸렌-고급-알파-올레핀중의 에틸렌 함량이 30중량% 내지 80중량%를 유지하고 디엔 성분을 포함하고 있지 않는 중합체 및 폴리 올레핀 수지는 저밀도 폴리 에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 호모 폴리프로필렌 또는 블록 폴리프로필렌 수지중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 중합체로 구성된 화학적 개질에 의한폴리올레핀 탄성체 조성물

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 에틸렌 고급 알파 올레핀의 함량은 40중량% 내지 95중량% 로 구성된 화학적 개질에 의한 폴리올레핀 탄성체 조성물

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 폴리프로필렌의 흐름성은 0.5 내지 60정도를 나타내는 제품으로 구성된 화학적 개질에 의한 폴리올레핀 탄성체 조성물

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 하나 이상의 카보닐기를 함유하는 불포화 유기화합물은 하나 이상의 카보닐기를 함유하는 화합물로서 카르복시산, 무수말레인산, 에스테 르 및 그의 염으로 구성된 화학적 개질에 의한 폴리올레핀 탄성체 조성물

【청구항 5】

제 4항에 있어서, 말레산 무수물의 함량은 0.5중량% 내지 7중량%으로 구성 된 화학적 개질에 의한 폴리올레핀 탄성체 조성물

【청구항 6】

제 1항에 있어서, 오일의 종류는 아로마틱 카본 함량이 0.01중량% 내지 1중량%를 함유하는 프로세스 오일로 구성된 화학적 개질에 의한 폴리올레핀 탄성체조성물

【청구항 7】

제 1항에 있어서, 개시제의 종류로는 디알킬 퍼옥사이드 계통의 제제를 사용하여 구성된 화학적 개질에 의한 폴리올레핀 탄성체 조성물

【청구항 8】

제 7항에 있어서, 과산화물의 함량은 0.01중량% 내지 1.0중량%로 구성된 화 · 학적 개질에 의한 폴리올레핀 탄성체 조성물

【청구항 9】

에틸렌-고급-알파-올레핀계의 이피디엠고무와 폴리프로필렌 수지를 내부 인 터널믹서로 혼합하여 블렌딩시킨후 단축압출기로 펠렛화시켜 완전히 건조시키는 단계와, 전기의 펠렛에 하나 이상의 카보닐기를 함유하는 유기화합물과 자유 라 디칼 개시제 및 가공오일을 첨가하여 텀블러믹서에서 혼합한 후 이축압출기로 중 합반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 개질에 의한 폴리올레 핀 탄성체 조성물의 제조방법

【청구항 10】

제 9항에 있어서, 혼합기의 내부 온도는 180℃ 내지 200℃로 유지시켜 이피디엠 고무와 폴리프로필렌을 혼합하는 것을 특징으로 하는 화학적 개질에 의한 폴리올레핀 탄성체 조성물의 제조방법

【청구항 11】

제 9항에 있어서, 펠렛과 하나 이상의 불포화기를 함유하는 유기화합물, 자유 라디칼 개시제를 믹서에 넣고 5 - 20분 동안 혼합한 후 압출기를 통하여 중합반응 시키는 것을 특징으로 하는 화학적 개질에 의한 폴리올레핀 탄성체 조성물의 제조방법

